

83-841316/50 HITACHI CHEMICAL KK 28.04.82-JP-071897 (04.11.83) C09d-03/82	A82 G02 M14 (A26) 28.04.82-JP-071897 (04.11.83) C09d-03/82	HITB 28.04.82 *J5 8189-263-A	A(6-AE1, 12-B1C, 12-W7F) G(2-A5, 5-F) NO M CODES	3 3 4
	Storage stable coating soln. forming silica film - comprises hydroxy:silane and/or its <u>oligomer</u> obtd. by reacting tetra:alkoxy-silane and water in organic solvent in presence of a phosphate		(V) is e.g. $(RO)_2PO$, $(RO)_3P(OH)_2$, $(RO)_2PO(OH)$, $(RO)PO(OH)_2$, $(RO)_3P$, $(RO)_2P(OH)$, or $(RO)PO$ (where R is 1-6C alkyl or aryl).	
C83-121444	New coating solution (I) for the formation of an SiO_2 film contains a hydroxysilane (II) and/or its oligomer.		(IV) pref. consists essentially of an alcohol (e.g. methanol, ethanol, propyl alcohol, isopropyl alcohol or butyl alcohol), a cellosolve (e.g. methyl cellosolve, ethyl cellosolve or butyl cellosolve), or a carbitol (e.g. methyl carbitol, ethyl carbitol or butyl carbitol). (ippW27TSDwgNo0/0).	
	(II) is obtained by reacting a tetraalkoxysilane (III) and water in an organic solvent (IV) in the presence of a phosphate (V). (III) may be phosphate with an intramolecular hydroxyl group.			J5 8189263-A

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58-189263

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 3/82

識別記号

⑯ 庁内整理番号
6516-4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)11月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ SiO₂膜形成用塗布液

⑯ 特願 昭57-71897

⑯ 出願 昭57(1982)4月28日

⑯ 発明者 山崎充夫

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑯ 発明者 内村俊一郎

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑯ 発明者 佐藤任廷

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑯ 発明者 牧野大輔

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑯ 出願人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

⑯ 代理人 弁理士 若林邦彦

明細書

1. 発明の名称

SiO₂膜形成用塗布液

2. 特許請求の範囲

1. 有機溶媒中で、テトラアルコキシシランと水とをリン酸エステルの存在下で反応させて得られるヒドロキシシラン及び/又はそのオリゴマーを含有してなるSiO₂膜形成用塗布液。

2. リン酸エステルが分子中にヒドロキシル基を有するリン酸エステルである特許請求の範囲第1項記載のSiO₂膜形成用塗布液。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス、セラミック、プラスチック、金属等の基体上に、SiO₂膜を形成するための塗布液に関する。

SiO₂膜は、液晶表示素子のガラスからのアルカリイオン溶出防止膜、配向制御膜、ICのバッファーリング膜、R、Pをドープして拡散膜、ガラスビン等の表面強化保護膜などとして

広く使用されている。

このSiO₂膜の形成方法としては、気相成長法、塗布法が一般に知られているが、前者は特殊な装置を必要とし、また、大量生産には向きである等の欠点を有する。後者の塗布法では、簡略な装置で大量生産が可能であり、(1)ハロゲン化シラン、カルボン酸およびアルコールの反応生成物を用いる方法(特公昭52-16488号公報、特公昭52-20825号公報)、(2)アルコキシシラン、低級カルボン酸およびアルコールとの生成物を用いる方法(特開昭55-34258号公報)等が開示されている。しかし、(1)の方法は、ハロゲン化水素やカルボン酸ハライドが副生され、塗布液中にこのハロゲンイオンが残留する場合があり、これらが塗布-熱処理して形成したSiO₂膜や、装置を腐食させるという欠点を有する。(2)の方法は、(1)の欠点を補えるが、アルコキシシランと等量のカルボン酸を必要とし、このカルボン酸から、カルボン酸エステルが形成されて塗布液中に残留し、

使用溶媒系が限定され、保存安定性が悪いという欠点を有する。

本発明の目的は上記した欠点のない均一な SiO_2 膜の得られる SiO_2 膜形成用塗布液を提供することにある。

本発明は、有機溶媒中でテトラアルコキシランと水とをリン酸エステルの存在下で反応させて得られるヒドロキシラン及び/又はそのオリゴマーを含有してなる SiO_2 膜形成用塗布液に関する。

テトラアルコキシランを水と混合攪拌又は加熱しても反応しないが、リン酸エステルを添加することにより発熱して反応が進み、ヒドロキシラン及び/又はそのオリゴマーを製造することができる。またリン酸エステルは、ヒドロキシラン及び/又はそのオリゴマーの安定化剤としても作用し、リン酸エステルを加えたものは4.0℃にて2ヶ月間放置してもゲル化しない。

本発明で用いるテトラアルコキシランとし

-3-

エステルの添加効果と、形成される SiO_2 膜の特性からテトラアルコキシランに対して0.01～1.0重量%の範囲が好ましい。

本発明で用いる有機溶媒としてはメタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルカルピトール、エチルカルピトール、ブチルカルピトールなどのカルピトール類、エチレングリコール、ブロビレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのポリアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンなどのケトン類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミドなどを溶媒として用いることにより、塗布液を塗布した場合の塗膜の乾燥速度を遅くすることができるため、塗膜のレベリングが良好となり、ロールコーラー、フレキソ印刷、オフセット印刷等の塗布法が利用できる。

では、例えば、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトライソプロポキシラン、テトラブトキシラン、テトラブロポキシラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラエノキシシラン、これらの混合物、テトラアルコキシランのオリゴマー(たとえば日本コルコート社製コルコート40)などが挙げられる。テトラアルコキシランは、塗膜の実用性と生成物の安定性からテトラアルコキシラン、水および有機溶媒に対して3～5.5重量%の範囲が好ましく1.0～4.0重量%の範囲が特に好ましい。

本発明で用いるリン酸エステルとしては、 $(\text{RO})_2\text{PO}$ 、 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{OH})$ 、 $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{RO})_2\text{P}$ 、 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{OH})$ 、 $(\text{RO})_2\text{PO}$ (ここで、Rは炭素数1～6のアルキル基又はアリール基を示す)等が挙げられ、特に、分子中にヒドロキシル基を含むものが好ましい。このリン酸エステルの添加量はリン酸

-4-

として沸点の高いセロソルブ類、カルピトール類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミドなどを溶媒として用いることにより、塗布液を塗布した場合の塗膜の乾燥速度を遅くすることができるため、塗膜のレベリングが良好となり、ロールコーラー、フレキソ印刷、オフセット印刷等の塗布法が利用できる。

本発明で添加される水は蒸留水又はイオン交換水が好ましく、その使用量は、テトラアルコキシラン1molに対して4molが好ましい。これよりも少ないとヒドロキシランの縮合化反応が進み、不溶物を生成する傾向があり、これよりも多いと未反応の水が反応生成物中に残留し、塗布液の基体に対するぬれ性に影響し、ぬれ性が悪くなる傾向にある。

本発明におけるシラン及び/又はそのオリゴマーの製造法は、テトラアルコキシランを有機溶媒中にリン酸エステルとともに分散させ、所定量の水を添加し攪拌し、室温又は加熱することが好ましい。反応温度は室温～100℃

-5-

-424-

-6-

特開昭58-189263(3)

とすることが好ましく、これよりも高くするとゲル化しやすい傾向にある。アルコキシランと水との反応時間は0.5~5時間が好ましい。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液は、有機溶媒中で上記の材料を反応させて得られる組成物をそのまま用いても良く、また、同一又は他の有機溶媒を加えて塗布液としてもよい。場合によつては上記の材料を反応させて得られる組成物中の有機溶媒の一部を除いてもよい。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液の基体に対するぬれ性を改良するため、界面活性剤を添加することも可能である。界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤が好ましい。また、 SiO_2 膜の性質を変化させるため、P, B, As, Ga, Sb, Ti, In, Al等の化合物を添加することも可能である。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液を用いた SiO_2 膜の形成はこの塗布液を好ましくは室温で從来開示されている方法、たとえばスピナーフ法、浸漬引上げ法、刷毛塗り法、フレキソ印刷、

-7-

見られなかつた。

実施例2

テトラエトキシシラン2.9.2g、プロピルアルコール6.2.6.2gの混合物にリン酸ジエチル0.2.3gを加える。さらに攪拌しながらイオン交換水7.9.5gを加えると約8℃発熱して反応し、約5時間反応後の加熱残量は150℃/30分で9.5重量%、500℃/30分で7.2重量%を示した。これをガラス基板に4000rpmでスピナー塗布し、500℃で焼成したところ、膜厚約2000Åの高硬度の被膜を得ることができた。また、この塗布液を40℃の恒温槽に入れ、2ヶ月放置してもゲル化は見られなかつた。

実施例3

テトラエトキシシラン2.3g、N-メチル-2-ピロリドン6.8.8.8gの混合物にリン酸ジエチル0.1.7gを加え、さらに攪拌しながら水7.9.5gを加えると約15℃発熱して反応し、3時間反応後の加熱残量は150℃/30分で9.7重量%、500℃/30分で7.2重量%を示した。これを

ロールコーティング、オフセット印刷などにより基体上に塗布し、好ましくは200~800℃で熱処理することによつて行なわれる。熱処理温度が低い場合は、 SiO_2 膜の硬度が劣り、熱処理温度を高くする程硬度の高い SiO_2 膜を得ることができる。基体としてはガラス、セラミック、プラスチック、金剛等の板、成形品等がある。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例1

テトラエトキシシラン2.3gとエチルアルコール6.8.8.8gの混合物にリン酸ジエチル0.1.7gを加える。さらに、攪拌しながらイオン交換水7.9.5gを加えると約10℃発熱して反応し、約3時間反応後の加熱残量は150℃で9.0重量%、500℃で7.0重量%を示した。これをガラス基板に、引上げ速度2.0cm/minで浸漬塗布し500℃で焼成したところ、膜厚約2000Åの高硬度の被膜を得ることができた。また、この塗布液を40℃の恒温槽に、2ヶ月間放置してもゲル化は

-8-

ガラス基板にロールコーティングで塗布し、500℃で焼成したところ、膜厚約2000Åの高硬度の被膜を得ることができた。また、この塗布液を40℃の恒温槽に入れ、2ヶ月放置してもゲル化は見られなかつた。

比較例1

テトラエトキシシラン2.3g、エチルアルコール6.3.0.9gの混合物に無水酢酸5.9.7gを加え、さらに攪拌しながら水を7.9.5g加えたところ、発熱は見られず、室温反応1時間後の150℃/30分の加熱残量は0.9.5重量%であつた。そこで、60℃に加熱して反応させたところ、反応5時間後の150℃/30分の加熱残量は9.0%になつた。しかし、この塗布液を40℃の恒温槽に放置したところ、1ヶ月以内でゲル化が見られた。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液は、保存安定性にすぐれ、また高沸点溶媒を使用した場合にはロールコーティングやフレキソ印刷を利用することができます、パターン形成を容易にすることができます。

代理人弁理士若林邦彦

手 続 换 正 書 (自発)

昭和 57年 6月 11日



特許出願官署

1. 事件の表示

昭和 57年 特許願第 71897 号

2. 発明の名称

SiO₂膜形成用塗布液

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人
 名 族 (445) 日立化成工業株式会社

4. 代理人

事件との関係 特許出願人
 名 族 (445) 日立化成工業株式会社
 事務所 〒160
 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
 日立化成工業株式会社内
 電話東京340-3111 (大代表)
 氏 名 (7155) 井川 一君 林 邦彦



5. 换正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 换正の内容

1) 本願明細書第4頁下から5行目に「(RO)₂P(OH)」
 とあるのを「(RO)₂P(OH)1」と訂正します。

以 上

BEST AVAILABLE COPY